

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号
Application Number:

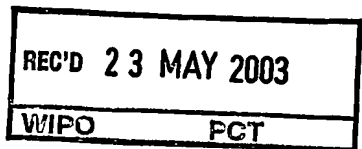
特願2002-093813

[ST.10/C]:

[JP2002-093813]

出 願 人
Applicant(s):

澤口 孝志
株式会社三栄興業



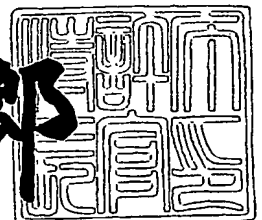
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033389

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1294

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F120/10

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目4 8 - 7

 【氏名】 澤口 孝志

【特許出願人】

 【識別番号】 599103731

 【氏名又は名称】 澤口 孝志

【特許出願人】

 【識別番号】 596056896

 【氏名又は名称】 株式会社三栄興業

【代理人】

 【識別番号】 100091731

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高木 千嘉

 【電話番号】 03-3261-2022

【選任した代理人】

 【識別番号】 100080355

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西村 公佑

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110593

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉本 博司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015565

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

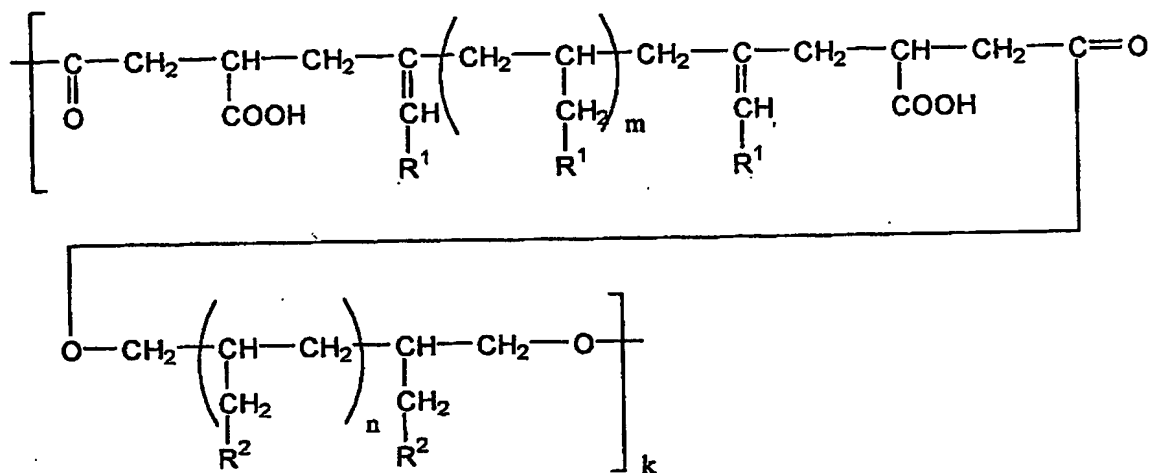
要約書 1

【プルーフの要否】

要

【特許請求の範囲】

【化 1】



本発明は新規な超高分子量のポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合

体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

3大汎用高分子の1つであるポリプロピレンは、安価で耐油性、耐薬品性に優れ、しかも環境負荷が少ないといった特徴を有する優れた高分子材料である。しかしながら、ポリプロピレンは非極性の高分子であり、かつ官能基を導入することが困難であるために、他の極性物質との相互作用が乏しく、他の極性基を有する高分子との混合による強化が困難であることや、塗装性、接着性に劣るという問題点を有する。

【0003】

近年、こうした問題点を解決するための新機能化ポリプロピレンに関する研究が活発に行われている。その1つとして、メタロセン系触媒を用いた重合反応によって合成した片末端ビニリデンポリプロピレンの官能基化とジブロック共重合化が挙げられる。これは、これは重合条件の選択により、成長末端で β 位の水素の脱離が選択的に起こり、片末端にビニリデン型の2重結合が生成することに基づくものである。片末端2重結合は、容易に様々な官能基に変換できるため、ポリプロピレンの機能化に非常に有用である。しかしながら、この場合、分子鎖中の官能基が、片末端にしか存在しないので、物性の改良に限界がある。このため、満足のいく新機能化ポリプロピレンが得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来にはない新機能を有するポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次の一般式で表されるポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体に関する。

分解を高度に制御することにより、両末端にビニリデン基を有するテレケリックポリプロピレンを高収率で選択的に合成できる。かかるテレケリックポリプロピレンは、数平均分子量 M_n が1000～10000程度、分散度 M_w/M_n が2以下、1分子当たりのビニリデン基の平均数が1.8程度であり、分解前の原料のポリプロピレンの立体規則性を保持しているという特性を有している。分解前の原料のポリプロピレンの重量平均分子量は、好ましくは1万～100万の範囲内、さらに好ましくは20万～80万の範囲内である。

【0009】

熱分解装置としては、Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 21, 703(1983)に開示された装置を用いることができる。パイレックス^(R)ガラス製熱分解装置の反応容器内にポリプロピレンを入れて、減圧下、溶融ポリマー相を窒素ガスで激しくバブリングし、揮発性生成物を抜き出すことにより、2次反応を抑制しながら、所定温度で所定時間、熱分解反応させる。熱分解反応終了後、反応容器中の残存物を熱キシレンに溶解し、熱時濾過後、アルコールで再沈殿させ精製する。再沈物を濾過回収して、真空乾燥することによりテレケリックポリプロピレンが得られる。

【0010】

熱分解条件は、分解前のポリプロピレンの分子量と最終目的物のブロック共重合体の1次構造からテレケリックポリプロピレンの分子量を予測し、予め実施した実験の結果を勘案して調整する。熱分解温度は300℃～450℃の範囲が好ましい。300℃より低い温度では、ポリプロピレンの熱分解反応が十分に進行しない恐れあり、450℃より高い温度では、テレケリックポリプロピレンの劣化が進行する恐れがある。

【0011】

本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体は、前述した方法で得られたアタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリプロピレン、シンジオタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリ-1-ブテンからなる群より選ばれる化合物をそれぞれヒドロキシル化、無水マレイン酸化した後、さらにp-トルエンスルホン酸等の触媒存

在下、逐次エステル化反応させることにより得られる。

【0012】

前記ヒドロキシ化は、熱分解により得られたテレケリックポリプロピレンの両末端のビニリデン2重結合を、ヒドロホウ素化に続く、酸化反応によってヒドロキシ化することにより達成される。テトラヒドロフランを溶媒とし、まずホウ素化試薬を加えてヒドロホウ素化する。ホウ素化試薬としては、9-ボランビシクロノナンやボラン-テトラヒドロフラン錯体を用いることができる。ヒドロホウ素化後の反応溶液に過酸化水素水を加え、酸化反応させるとヒドロキシ化テレケリックポリプロピレンが得られる。

【0013】

前記無水マレイン酸化は、熱分解で得られたテレケリックポリプロピレンの両末端のビニリデン2重結合を、アルダー・エン反応によって無水マレイン酸化することにより達成される。デカヒドロナフタレンを溶媒とし、無水マレイン酸及びジブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス気流中、攪拌しながら反応させると無水マレイン酸化テレケリックポリプロピレンが得られる。

【0014】

前記逐次エステル化反応の反応条件は、特に制限されないが、減圧下、無溶媒であることが好ましい。なお、生成した共重合体の加水分解を防ぐため、系から水分を除去しておくことが望ましい。

【0015】

本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体における繰り返し単位数については、 m は10～200の整数であり、好ましくは20～150の整数である。また、 n は10～200の整数であり、好ましくは20～150の整数である。さらに、 k は5～3000の整数であり、好ましくは10～2000の整数である。

【0016】

本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体は、高分子量であるため、分子鎖の絡み合いが充分であり、その結果、フィルム等に成形可能であり、様々

な分野での応用が期待できる。

【0017】

【実施例】

以下、実施例により、本発明をより具体的に説明する。なお、本実施例では以下の略号を用いた。

PP-OH：ヒドロキシ化ポリプロピレン

PP-MA：無水マレイン酸化ポリプロピレン

aPP：アタクチックポリプロピレン

iPP：イソタクチックポリプロピレン

sPP：シンジオタクチックポリプロピレン

iPB：イソタクチックポリブチレン

PP-b-PP：ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体

PB-b-PP：ポリ-1-ブテン／ポリプロピレンブロック共重合体

【0018】

本実施例では以下の実験装置を使用した。

GPC：HLC-8121GPC/HT（東ソー（株）製）

DSC：TG/DTA6200（セイコー電子工業（株）製）

FT-IR：1600-FT-IR（パーキンエルマー社（株）製）

溶融逐次エステル化によるマルチブロック共重合体の合成について以下の結果を得た。

【0019】

（実施例1）

ナスフラスコにaPP-OHを0.22g、sPP-MAを0.11g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.0087g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を1～2mmHgに減圧し、190℃で24時間、溶融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体aPP-b-sPPを0.31g回収した。原料及び共重合体のGPC曲線を図1に、原料及び共重合体のDSC曲線を図2に、そして原料及び共重合体の分子量、分散度、融点及び融解エンタルピーを表1に示した。

【表 1】

表 1

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_m (^{\circ}C)$	$\Delta H (J/g)$
aPP-OH	4.95	2.53	—	—
sPP-MA	2.89	2.16	131.0	50.5
aPP-b-sPP	10.9	7.41	115.0	17.5

【0020】

(実施例 2)

ナスフラスコに aPP-OH を 0.31 g、iPP-MA を 0.23 g、触媒として p-トルエンスルホン酸を 0.0060 g 仕込み、2 方コックを装着した。次いで、フラスコ内を 1~2 mmHg に減圧し、190℃ で 24 時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体 aPP-b-iPP を 0.52 g 回収した。原料及び共重合体の GPC 曲線を図 3 に、原料及び共重合体の DSC 曲線を図 4 に、そして原料及び共重合体の分子量、分散度、融点及び融解エンタルピーを表 2 に示した。

【表 2】

表 2

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_m (^{\circ}C)$	$\Delta H (J/g)$
aPP-OH	4.39	2.63	—	—
iPP-MA	3.11	2.65	144.6	154.9
aPP-b-iPP	15.1	7.44	149.3	65.0

【0021】

(実施例 3)

ナスフラスコに iPP-OH を 0.25 g、sPP-MA を 0.26 g、触媒として p-トルエンスルホン酸を 0.011 g 仕込み、2 方コックを装着した。次いで、フラスコ内を 1~2 mmHg に減圧し、190℃ で 24 時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体 iPP-b-sPP を 0.48 g 回収した。原料及び共重合体の GPC 曲線を図 5 に、原料及び共重合体の DSC 曲線を図 6 に、原料及び共重合体の分子量、分散度、融点及び

融解エンタルピーを表3に示した。

【表3】

表 3

	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_m (^{\circ}C)$	$\Delta H (J/g)$
iPP-OH	3.04	2.38	152.6	110.2
sPP-MA	2.89	2.16	131.0	50.5
iPP-b-sPP	9.64	15.7	139.1	55.2

【0022】

(実施例4)

ナスフラスコにiPP-OHを0.22g、sPP-MAを0.23g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.0093g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を30mmHgに減圧し、190℃で24時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体iPP-b-sPPを0.44g回収した。得られた共重合体のGPC曲線を図7に示した。

【0023】

(実施例5)

ナスフラスコにiPP-OHを0.21g、sPP-MAを0.22g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.0088g仕込み、2方コックを装着した。次いで、常圧下、190℃で24時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体iPP-b-sPPを0.42g回収した。得られた共重合体のGPC曲線を図7に示した。

【0024】

(実施例6)

ナスフラスコにiPB-MAを0.24g、iPP-OHを0.23g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.0093g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を1~2mmHgに減圧し、190℃で24時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体iPB-b-iPPを0.40g回収した。原料及び共重合体の融解エンタルピー及び融点を表4に、原料及び共重合体のDSC曲線を図8に、原料及び共重合体のGPC曲

線、分子量及び分散度を図9に、原料及び共重合体のIRデーターを図10に示した。

【表4】

表 4

sample	Melting enthalpy (mJ/mg)	T _m (°C)
iPB-b-iPP	91.4	140.1
iPP-OH	173.5	152.5
iPB-MA	53.9	89.4

【0025】

【発明の効果】

本発明の新規ポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体は従来にない高分子量である。とりわけ、減圧下、無溶媒の条件で製造したブロック共重合体は超高分子量である。このため、分子鎖の絡み合いが充分起こり、フィルムとして成形可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

aPP-OH、sPP-MA及びaPP-b-sPPのGPC曲線を示す図である。

【図2】

aPP-OH、sPP-MA及びaPP-b-sPPのDSC曲線を示す図である。

【図3】

aPP-OH、iPP-MA及びaPP-b-iPPのGPC曲線を示す図である。

【図4】

aPP-OH、iPP-MA及びaPP-b-iPPのDSC曲線を示す図である。

【図5】

iPP-OH、sPP-MA及びiPP-b-sPPのGPC曲線を示す図で

ある。

【図6】

iPP-OH、sPP-MA及びiPP-b-sPPのDSC曲線を示す図である。

【図7】

iPP-b-sPPのGPC曲線の圧力依存性を示す図である。

【図8】

iPB-MA、iPP-OH及びiPB-b-iPPのDSC曲線を示す図である。

【図9】

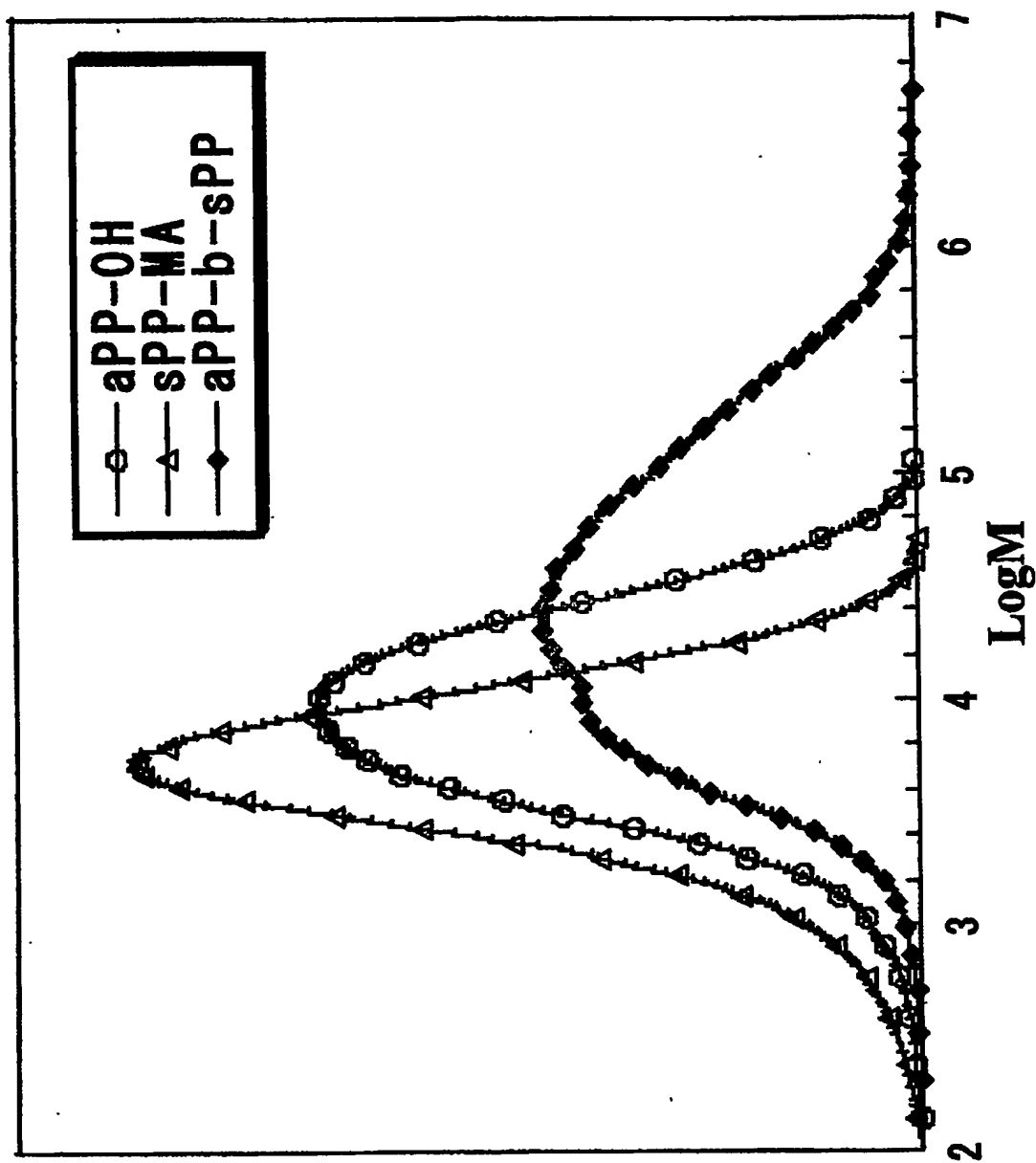
iPB-b-iPP、iPP-OH及びiPB-MAのGPC曲線、分子量及び分散度を示す図である。

【図10】

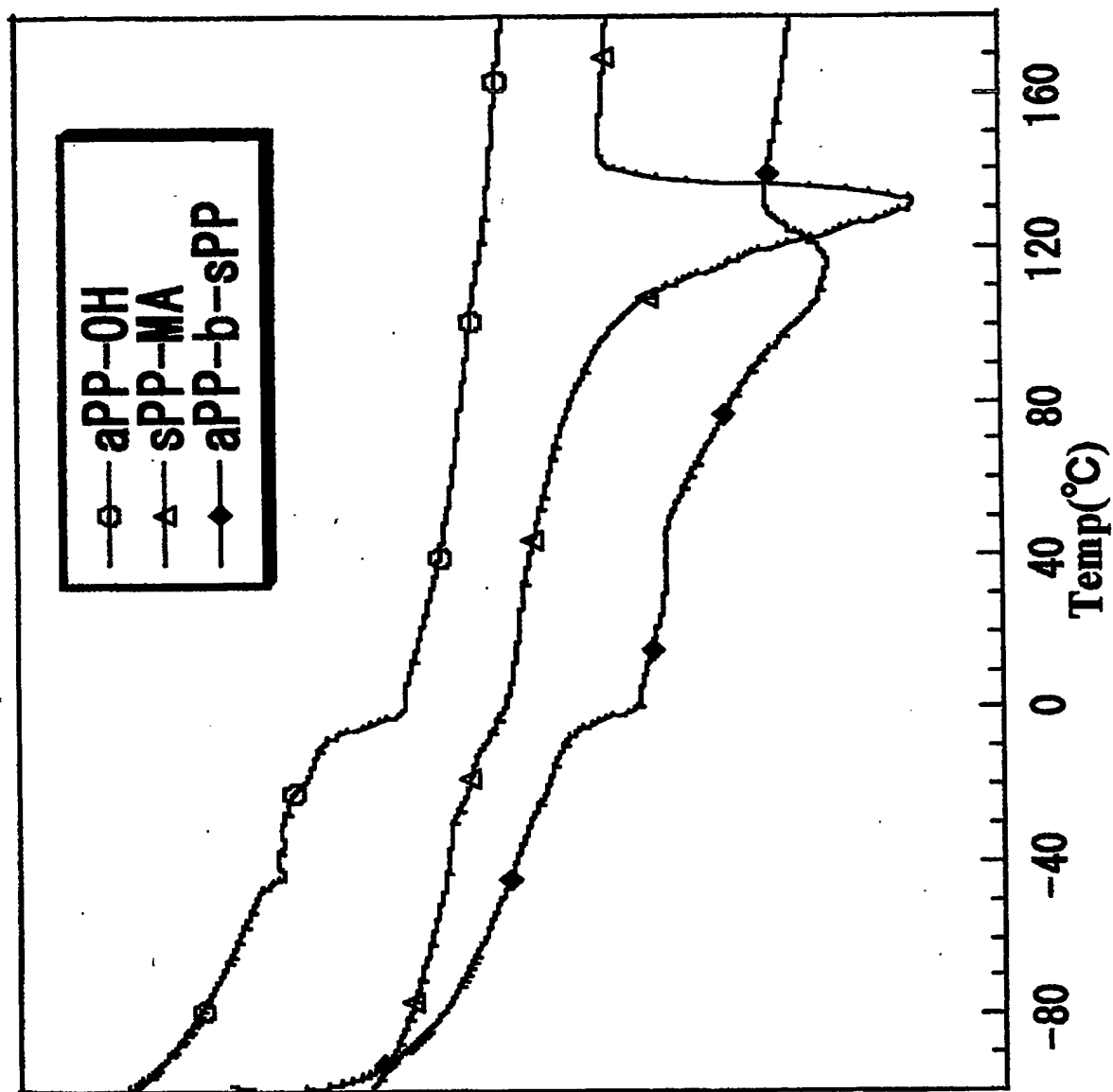
iPP-b-iPP、iPP-OH、iPB-MAのFT-IRデータを示す図である。

【書類名】 図面

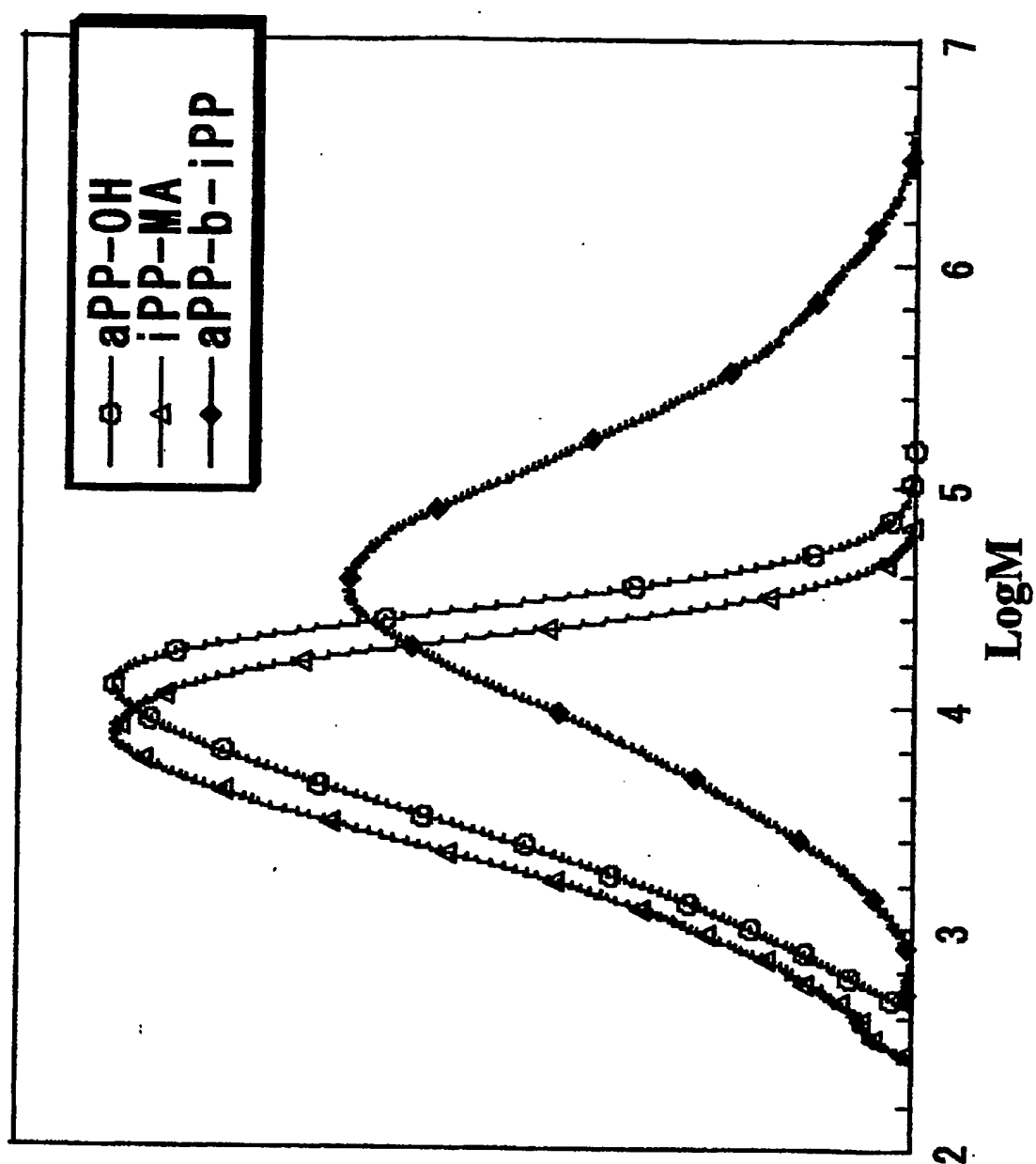
【図1】



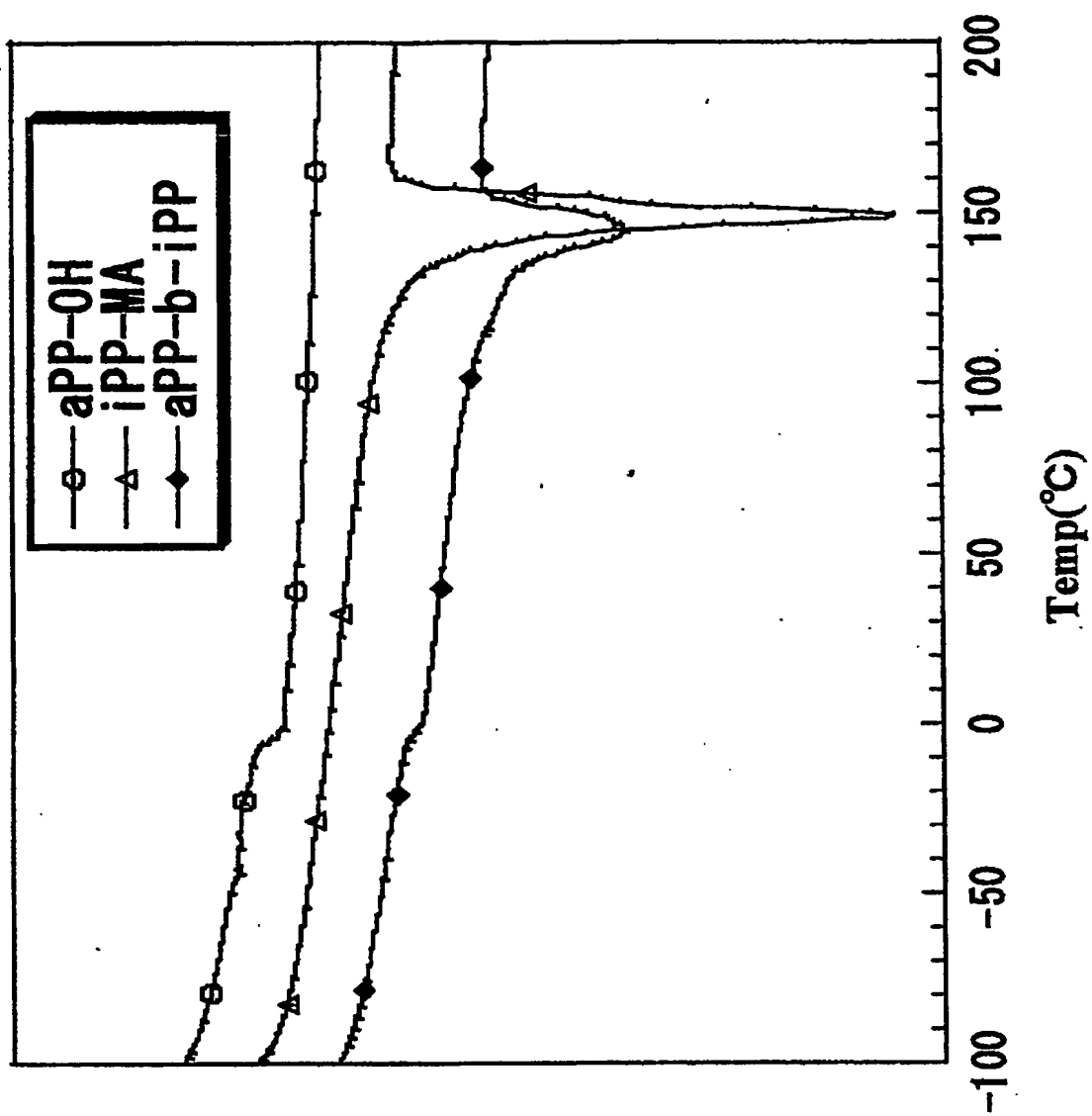
【図2】



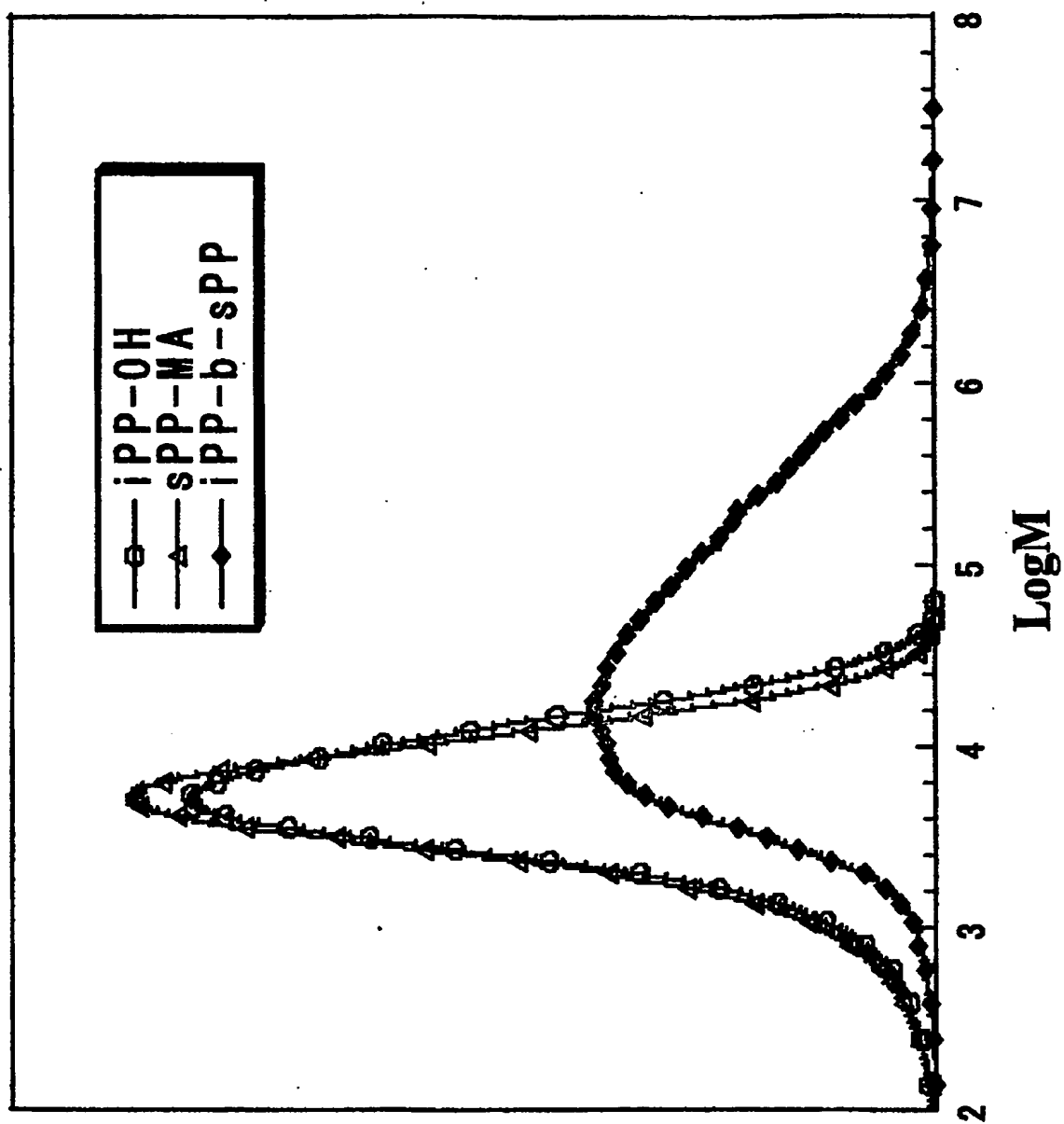
【図3】



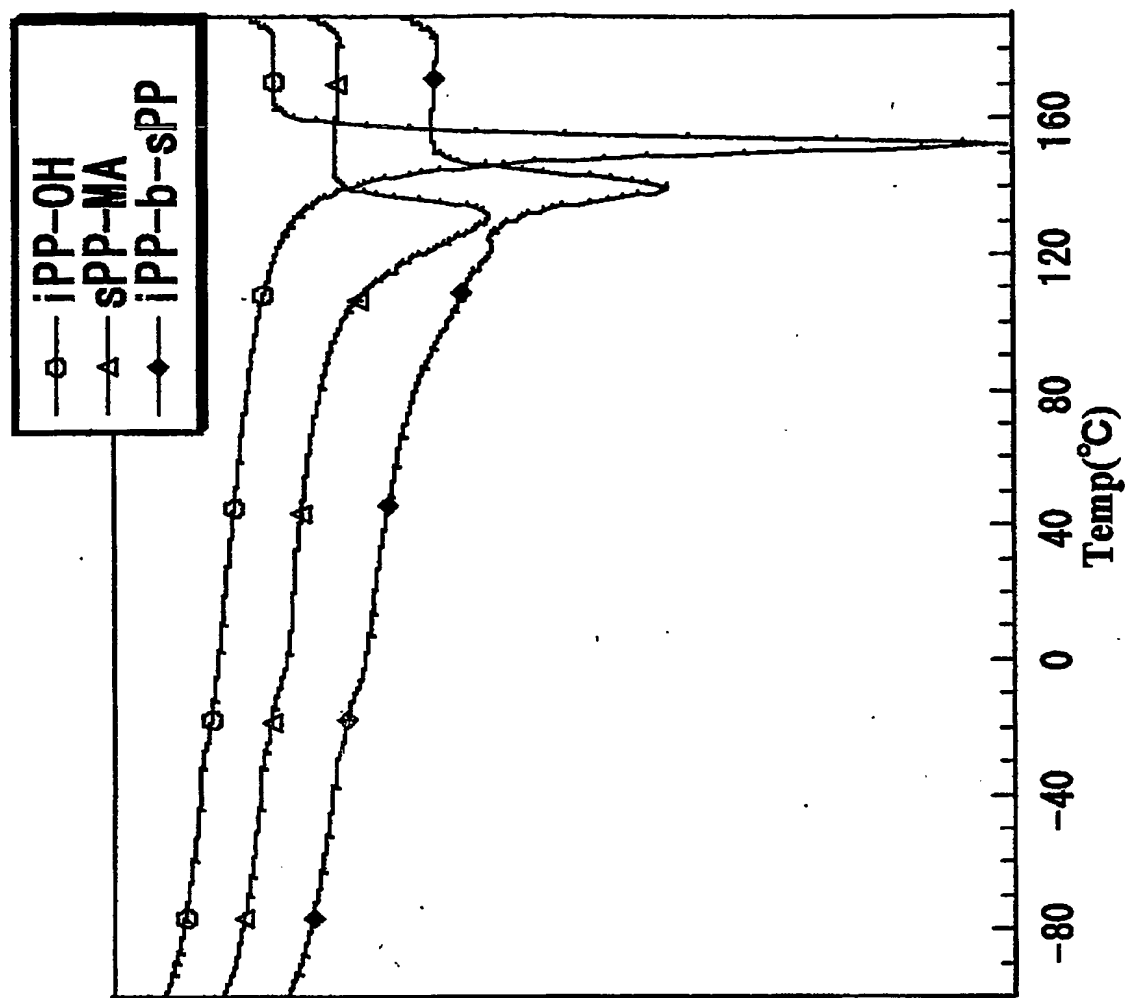
【図 4】



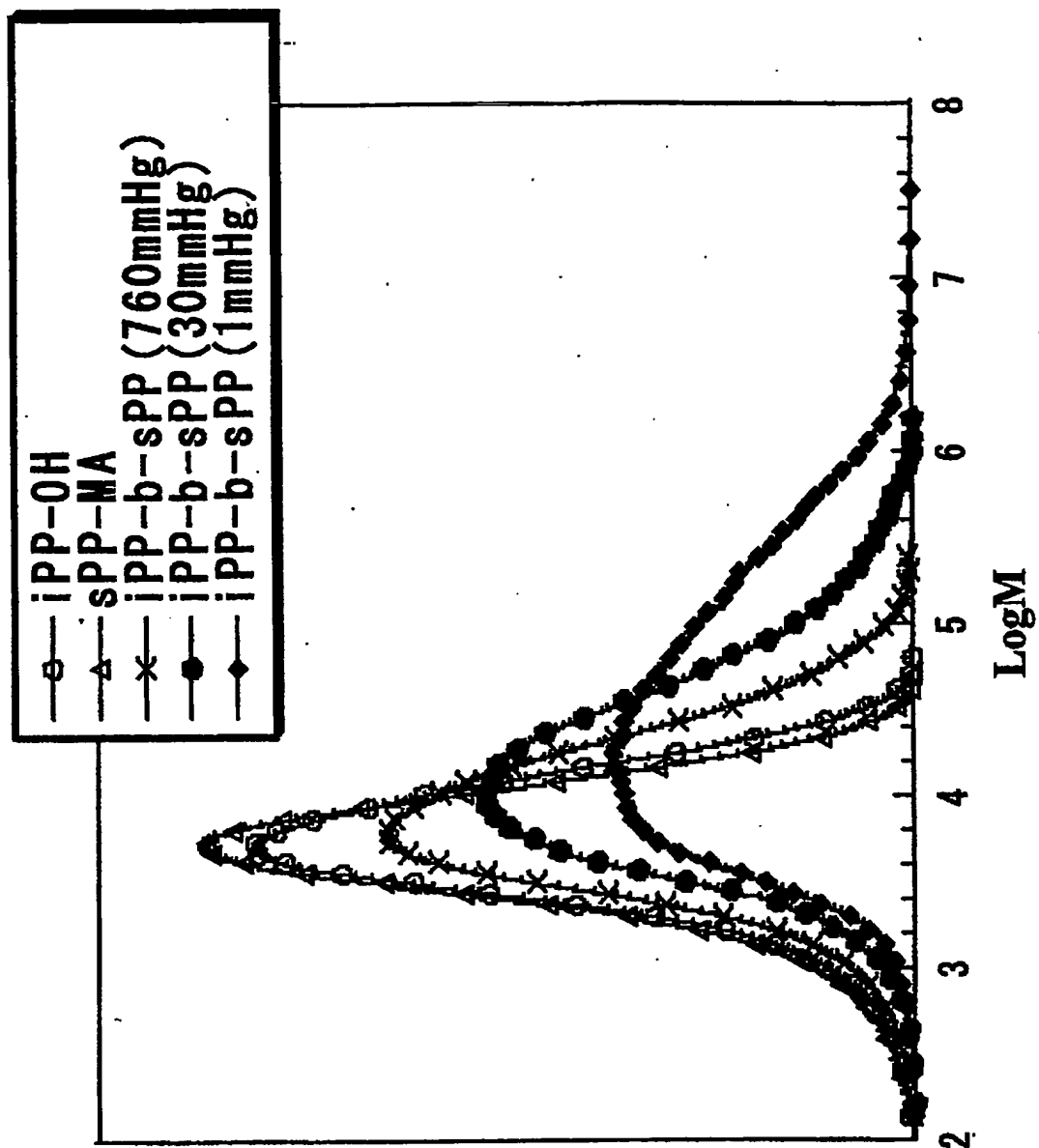
【図5】



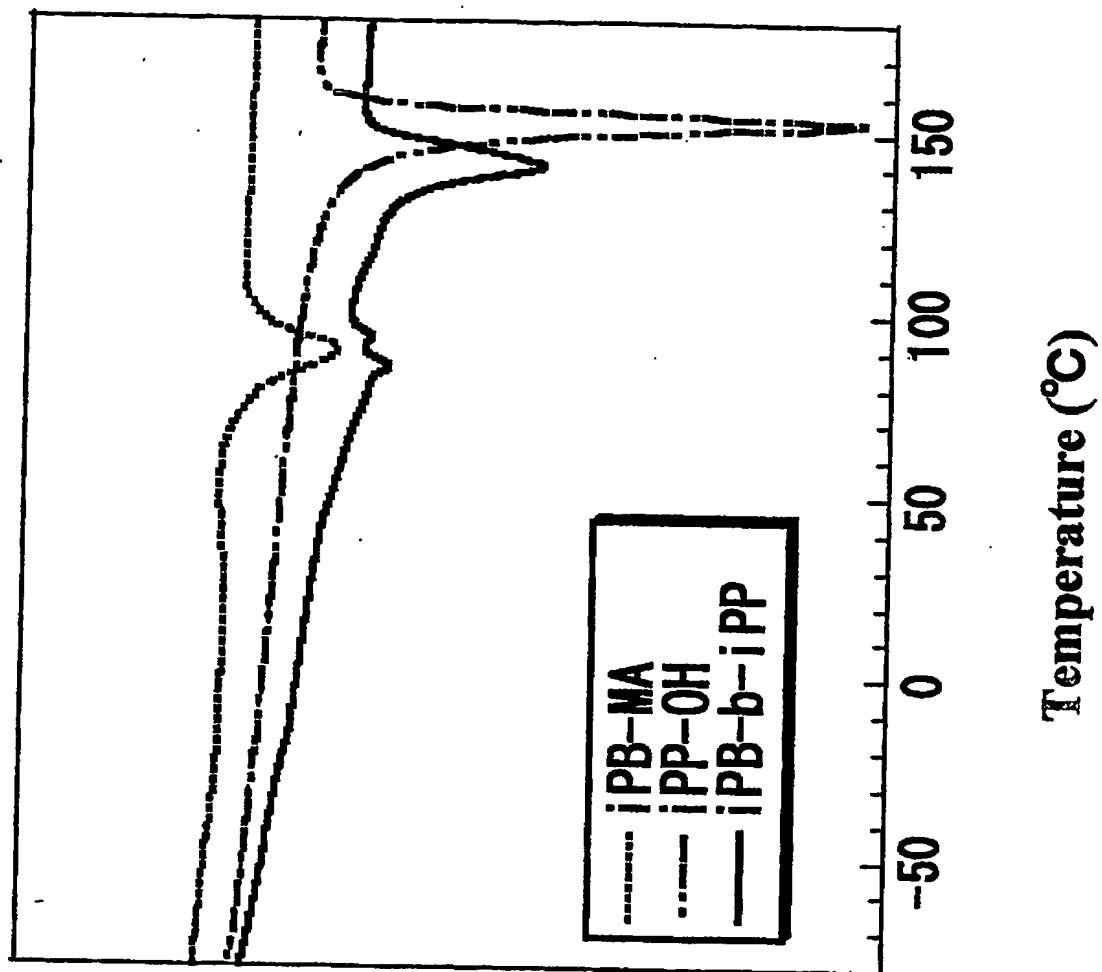
【図6】



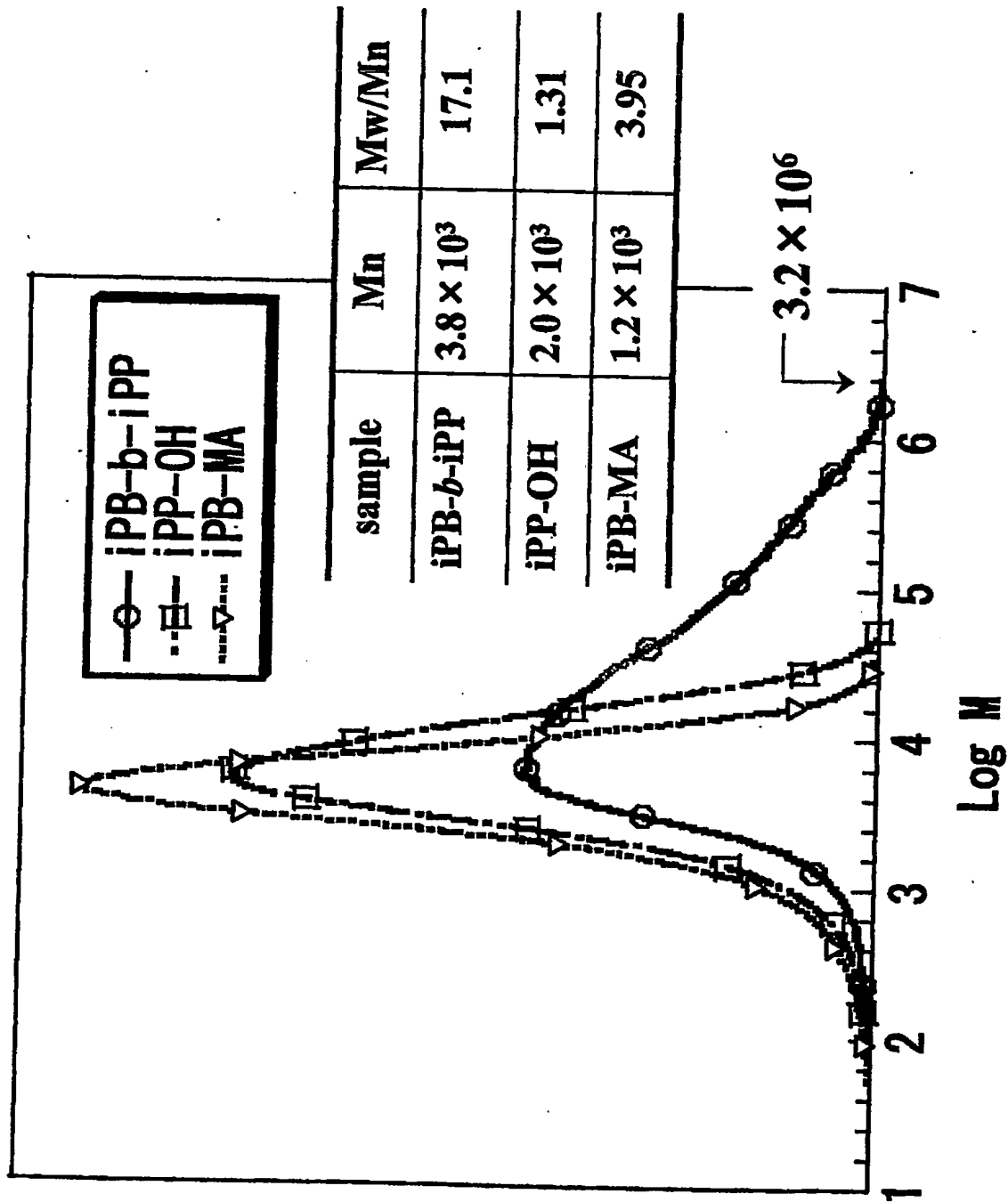
【図 7】



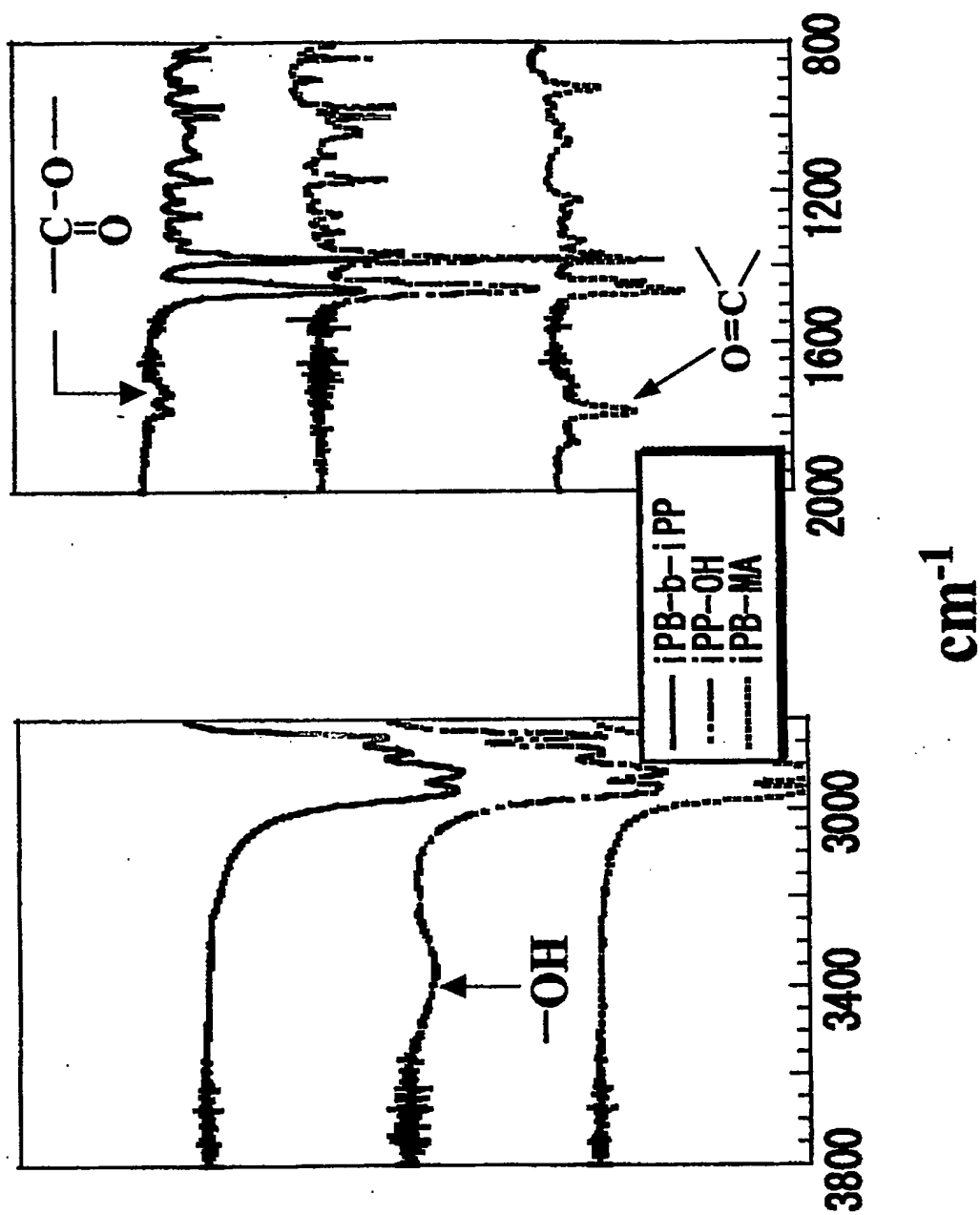
【図 8】



【図 9】



【図10】



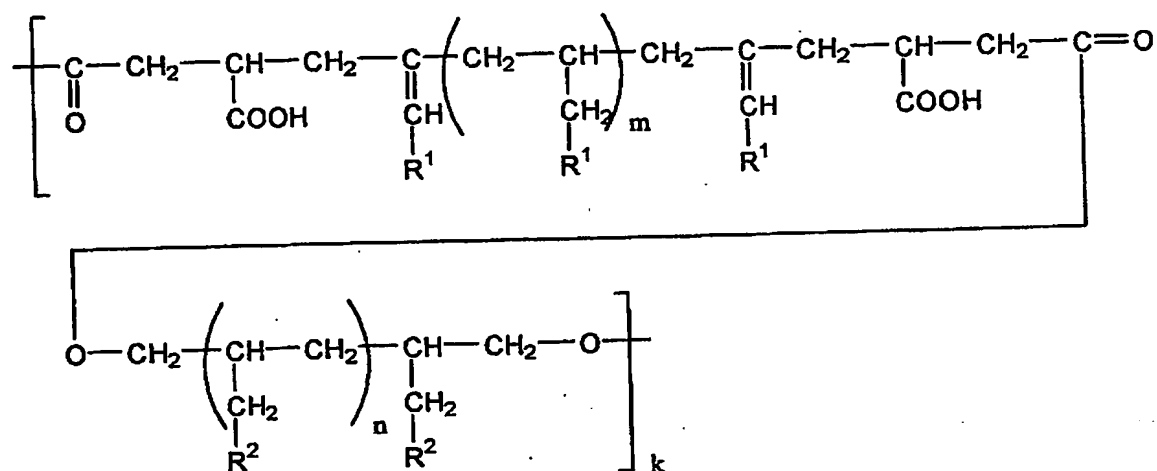
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来にはない新機能を有するポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合及びその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 下記の一般式で表されるポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体。

【化 1】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ水素原子又はメチル基であり、mは10～200の整数、nは10～200の整数、kは5～3000の整数である。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599103731]

1. 変更年月日 1999年 7月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7

氏 名 澤口 孝志

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596056896]

1. 変更年月日	1996年 4月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県三郷市戸ヶ崎3丁目302
氏 名	株式会社三栄興業